

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 357 630

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 76 20454

(54) Procédé perfectionné de craquage catalytique.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). **C 10 G 11/00.**

(22) Date de dépôt 5 juillet 1976, à 15 h 20 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 5 du 3-2-1978.

(71) Déposant : Etablissement public à caractère industriel et commercial dit : ENTREPRISE
DE RECHERCHES ET D'ACTIVITES PETROLIERES (ERAP), résidant en France.

(72) Invention de : Jacques Bousquet, Gilbert Chapelet et Michel Grand.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

La présente invention a pour objet un procédé perfectionné de craquage catalytique des hydrocarbures dans lequel on incorpore à la charge classique une huile de pyrolyse.

Les procédés de craquage, thermique et catalytique sont bien connus de l'homme de l'art. Dans la description qui va suivre on adoptera d'ailleurs la définition habituelle du terme de craquage catalytique qui réserve cette dénomination aux procédés visant essentiellement l'obtention d'essences à partir de coupes hydrocarbonées lourdes, c'est-à-dire distillant au-dessus de 200°C.

L'invention a pour objet un procédé avec lequel on obtient des rendements, notamment en essence et en gaz liquifiés notablement améliorés.

L'un des principaux avantages de l'invention est de permettre l'augmentation du rendement d'une unité de raffinage en utilisant pour cela un produit de faible valeur puisqu'obtenu à partir de pneumatiques usés lors de leur traitement de dégradation par pyrolyse.

En effet la composition type d'un pneumatique est schématiquement la suivante :

- 100 parties d'élastomère tel que SBR (Styrène Butadiène Rubber), Polybutadiène, EPR (Ethylene Propylene Rubber) etc...
- 80 parties de noir de carbone
- 50 parties d'huile pour abaisser la viscosité
- 2 parties de soufre
- 1 - 10 parties d'additifs divers (activateur, antichaleur antioxygène,...)

En effet, lors de la pyrolyse, lorsque l'on chauffe des pneumatiques, ils se décomposent et apparaissent trois phases : une gazeuse, une liquide, et une solide.

Le gaz, outre ses propriétés calorifiques, contient certaines espèces en quantité importante, qu'il peut être intéressant de séparer. Le solide peut être utilisé pour ses propriétés calorifiques, ou bien il peut être recyclé en tant que carbon black après certains traitements particuliers. Le liquide renferme une grande quantité de composés distincts qui ne sont pas tous accessibles à l'analyse.

Or il a été découvert que cette phase liquide pouvait être utilisée comme additif à une charge classique de craquage catalytique et permettre ainsi l'amélioration notable des performances de l'unité de craquage.

Les conditions opératoires des procédés de pyrolyse des pneumatiques sont parfaitement connues de l'homme de l'art et il n'entre pas dans le cadre de la présente demande de les décrire en détail. On pourra cependant les trouver décrites dans les documents
5 suivants :

- Canadian Journal of Chemical Engineering, vol. 52, April 1974, p. 263 : "Pyrolysis of municipal solide waste" (Mac Intyre - Papic)
- Brevet US 3.704.108 : "Hydroconversion of waste natural and synthetic rubbers".

10 L'invention concerne un procédé perfectionné de craquage catalytique d'hydrocarbures caractérisé en ce qu'on ajoute à la charge de 1 à 30 % en poids d'une huile obtenue par pyrolyse des pneumatiques.

Cette huile de pyrolyse est obtenue selon le procédé
15 suivant : les pneumatiques sont chauffés progressivement jusqu'à une température comprise entre 350 et 800°C. Cette température est maintenue pendant un temps suffisant à une bonne dégradation des pneumatiques, c'est-à-dire durant environ deux à cinq heures. A la sortie de l'unité de pyrolyse, on recueille, en continu deux ef-
20 fluents, un effluent liquide biphasique d'une part et un effluent gazeux d'autre part ; à l'issue du traitement de pyrolyse, il reste dans l'unité un résidu carboné qui constitue la phase solide.

L'effluent liquide biphasique issu de l'unité de pyrolyse est alors traité, par décantation par exemple, afin de séparer
25 la phase aqueuse et d'obtenir donc la phase organique hydrocarbonée. Celle-ci est alors soumise à une distillation. La fraction de cette phase distillant entre 200 et 400°C et de préférence entre 270 et 400°C est recueillie et constitue l'huile de pyrolyse de l'invention.

30 Les conditions opératoires du traitement de pyrolyse n'ont pas d'influence importante sur la qualité de l'huile de pyrolyse mais influent essentiellement sur les rendements. La température de cette étape de pyrolyse sera choisie entre 350 et 800°C et de préférence entre 400 et 750°C.

35 Pour que le traitement par pyrolyse soit satisfaisant, il est nécessaire que la durée de ce traitement soit suffisant ; on peut estimer à deux heures la durée minimale à la température choisie.

L'huile de pyrolyse ainsi obtenue est un produit hydro-
40 carboné fortement insaturé dont la majeure partie ressemble à un

gas oil sous vide classique. Cette coupe, en raison de sa mauvaise qualité, n'est pas un très bon combustible. De plus, en raison de sa forte insaturation, cette coupe ne peut être mise en oeuvre dans les hydrotraitements à cause du risque d'exothermicité et des
5 consommations excessives d'hydrogène (IEC Process Design and Development, vol. 1, n° 2, April 1962, p. 102).

L'huile a alors été testée comme charge de craquage catalytique. Les résultats obtenus -voir exemple 3 ci-dessous- bien que nettement inférieurs aux rendements correspondants à la charge
10 classique, ont été relativement satisfaisants et cela bien que l'huile de pyrolyse ait une teneur assez importante en azote, facteur qui habituellement diminue les rendements en produits nobles, essence et gaz liquéfiés (Oil and Gas Journal, 19 mai 1969, p. 131).

Or, il a été constaté avec une certaine surprise que si
15 l'on incorporait à la charge classique de craquage l'huile de pyrolyse obtenue selon le procédé décrit ci-dessus, dans certaines proportions, non seulement on n'observait pas la baisse de rendement à laquelle on aurait pu s'attendre, notamment sur les produits nobles, mais on pouvait noter une augmentation notable de ces ren-
20 dements, et cela bien entendu en référence aux résultats obtenus avec la charge classique.

Il est surprenant de constater que bien que l'huile de pyrolyse utilisée seule ait tendance à produire moins d'essence que la charge classique, le résultat observé pour le dernier essai est
25 en désaccord avec une règle d'additivité simple. Tout se passe comme si la présence d'huile de pyrolyse favorisait le craquage catalytique de la charge classique.

Les procédés de craquage catalytique des hydrocarbures et notamment des gas oils sont bien connus de l'homme de l'art et
30 largement décrits dans la littérature, par exemple dans l'ouvrage de P. Wuithier (Edition Technip) - Raffinage et Génie Chimique. Tome I, p. 715 à 755.

L'invention sera mieux comprise à la lecture des exemples ci-dessous. L'exemple 1 illustre une technique parmi d'autres, de
35 traitement des pneumatiques par pyrolyse permettant d'obtenir une huile de pyrolyse utilisable dans le procédé selon l'invention.

Dans les exemples 2 à 5 qui illustrent le procédé de l'invention, on a utilisé un appareil pilote mis au point au laboratoire pour reproduire à petite échelle les rendements d'une unité
40 industrielle de craquage catalytique. La conception de cet appareil

s'inspire du principe des "Micro Activity Tests" qui a fait l'objet de publications diverses, notamment "Oil & Gas Journal" du 16.10.67 ainsi que "Oil & Gas Journal" du 22.10.71. Il s'agit dans ce test d'injecter une certaine quantité de charge (O) à travers un lit catalytique fixe de masse donnée (C), pendant un temps donné (θ), à une température (T) fixe. Cette opération est immédiatement suivie du balayage du catalyseur par un gaz inerte pour éliminer tous les hydrocarbures.

EXEMPLE 1

700 g de pneus coupés en morceaux d'environ 10cm² de surface sont placés dans un réacteur pour y subir l'opération de pyrolyse. L'air est chassé par un courant d'azote, préalablement à toute opération. La température est progressivement élevée de l'ambiante jusqu'à 400°C en 2 heures. Ensuite, un palier de 3 heures est observé à cette même température.

On recueille en continu pendant l'opération 2 phases liquides et une phase gazeuse, qui sont comptabilisées séparément. En fin d'opération, il reste dans le réacteur un résidu carboné. Le bilan matière de l'opération s'établit comme suit :

323 g de liquide (dont 16 g d'eau)
344 g de solide
33 g de gaz

L'effluent liquide est séparé par décantation en deux phases, et c'est la phase hydrocarbonée qui est soumise à une distillation. La partie distillant au-dessus de 320°C représente 170 grammes ; c'est cette coupe qui sera dénommée "huile de pyrolyse" dans les exemples suivants.

EXEMPLE 2

Cette expérience est destinée à s'assurer que l'appareillage utilisé reproduit bien, pour les mêmes variables opératoires, les rendements de l'unité industrielle.

Conditions opératoires : T = 510°C C/O = 9,9
O = 1 g θ = 15 s

Le catalyseur est de type zéolithique : silice alumine amorphe contenant 13 % de zéolithe.

Les rendements (% poids) obtenus pour les différents produits à la sortie des unités sont donnés dans le tableau I ci-dessous ; la colonne 1 concerne l'unité industrielle et la colonne 2 l'appareil test du laboratoire.

TABLEAU 1

5

EXAMPLE 3

15

20

25

EXEMPLES 4 ET 5

30

Conditions opératoires : $T = 495^{\circ}\text{C}$ $C/O = 8,2$

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 2.

TABLEAU 2

	Rendements % poids	Charge classique	Charge classique + 10% huile de pyrolyse
5	coke	5.53	4.89
	fuel gas	2.16	2.40
	propane	5.43	6.38
	butane	10.95	12.70
10	essence totale	45.60	47.96
	gasoil	30.33	25.67

Comme on peut le constater à la lecture de ces résultats, l'addition d'une faible quantité d'huile de pyrolyse permet d'obtenir un gain de 5 % du rendement en essence et un gain de près de 15 % sur le rendement en butane et propane.

20

25

30

35

40

REVENDEICATIONS

- 1- Procédé perfectionné de craquage catalytique des hydrocarbures caractérisé en ce qu'on incorpore à la charge classique de 1 à 30 % en poids d'une huile de pyrolyse obtenue à partir de pneumatiques selon un procédé consistant à soumettre lesdits pneumatiques à un traitement de dégradation thermique par pyrolyse à une température comprise entre 350 et 800°C, la dite température étant maintenue une durée minimale de deux heures, à traiter l'effluent liquide issu de la pyrolyse de manière à séparer la phase aqueuse de la phase organique, puis à soumettre ladite phase organique à une distillation, la fraction de la phase organique distillant, à la pression atmosphérique, entre 200 et 400°C constituant l'huile de pyrolyse.
- 2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'huile de pyrolyse est constituée par la fraction distillant entre 270 et 400°C.
- 3- Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le traitement par pyrolyse est réalisé sous atmosphère inerte.
- 4- Procédé de craquage catalytique selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il est réalisé à une température comprise entre 430 et 580°C et avec des débits, exprimés en tonne par heure, à l'entrée du réacteur tels que le rapport catalyseur est compris entre 3/1 et 15/1.
charge